

## 高圧力と物理学

村田 恵三 (むらた けいぞう)



所属：大学院理学研究科 数物系専攻

専門分野：有機(超)伝導体を中心とした強相関物理学

実験手段：高圧力、強磁場、低温<sup>1</sup>、

趣味：言語、世界および日本の歴史、地理、テニス、登山、スキー、恐竜

### 1. はじめに

ケプラーを理解しない人にはケプラーはレンズ磨きの職人に見えたかもしれない。私の友人の電頭屋さんは薄い試料、切片作りの職人のようだった。そのように見えた。世にある道具や試料の状態では目的が達せられないなら、他人より前にでるには道具は自ら作り、試料にはこちらを向かせてでも見たいものを見ようという執念が要る。使える道具が世に現れるのを待っていたら開拓者になれない。道は自ら拓く心意気が好きだ。そして大事だ。

大学院をでて国立研究所で働き始めてまもなく、有機伝導体、超伝導体の研究グループに仲間入りさせて貰った。後は何をやるかは自分で考えよ、というのが当時の、いやオトナの研究者の集まる研究グループではこれが本来の流儀だ。自分で少し調べてみると、有機伝導体に圧力を加えると大変面白い議論ができることが分かった。圧力をモノにしてみようと決めた。Research skillを広げようとも思った。しかし、ピンセットでも持てない脆弱な有機伝導体を扱えることを念頭に入れた高圧装置は無かった。磁場や<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He 希釈冷凍機の組み合わせられるような高圧装置も無かった。ならば作ろうと意を決めた。piston cylinder という 25mmφ、87mm の注射器型の圧力セルを開発した。これを標準品として最近まで Murata cell と呼ばれ、本当に多くの人に国内外で使われた[1]。これは BeCu 製で、1.5 GPa (1.5 万気圧)までは変形せず使える。

容器に目処が立ってみると、今度は試料に圧力を伝える圧力媒体によいものがない。液体圧をかけてpiston cylinderでクランプして低温にすると媒体は必ず固化する。この固化時に脆弱な有機物の試料は破壊されることすらあった。ではよい媒体が無いなら媒体作りからやろう。とはいえ意気込みがあっても、化学知識の乏しい著者には目処すら立たない。研究所内の化学の専門家の紹介で出光興産の方<sup>2</sup>に作ってもらった。Daphne7373<sup>3</sup>

<sup>1</sup>高圧力(~10 万気圧程度)、強磁場(DC では~45 Tesla, Pulse では~60 Tesla)、低温(室温~0.1 K 付近)

<sup>2</sup> 青山昌二氏。

と命名された。後に自らの測定で分かることだが、この物質は室温では 2.2 GPa で固化する[2, 3]。

その後、1.5 GPa より高压物性が欲しくなった。丁度ロシアの友人がソ連崩壊の後、科学者の国外流出の頃、私のところに訪ねてきた時の手土産に NiCrAl の合金の塊を渡された。これをつくばの物材機構の知人に相談し、日本で最適化をしてもらった。これにより 4 GPa を piston cylinder で実現できることになった[1]。

この容器を使うと Daphne7373 では加圧中、2.2GPa で固化が起こり、それ以上の加圧では 1 軸圧が混じり、静水圧性が実現できない。折しも 2~4GPa 域では多くの物質の量子臨界点などの議論が盛んになっていた。固化圧力の高い新しい圧力媒体が欲しい。再び、出光興産の知己に依頼し、多くの候補の中から幸い 3.7 GPa で固化する媒体を見つけることとなった。Daphne7474 の誕生である[4]。圧力媒体に高い固化圧力をだけを要求するなら methanol-ethanol 液体が 10 GPa まで液体なので優位に立つが、これには圧縮率が大きいことと筆者の研究に使う導電ペーストを溶かしてしまうという致命的な欠点があった。使える液体媒体で世界一のものを発見したと。

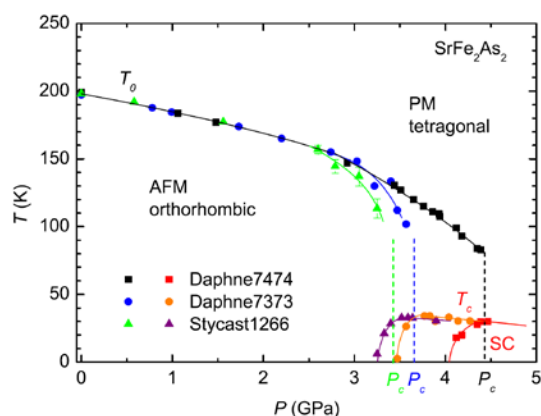


Fig. 1 (color on line) 鉄系超伝導体、 $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  の温度・圧力相図。反強磁性や超伝導の現れ方が静水圧性のよいものほど高い圧力で現れる[文献 5 より転載]。1 GPa は 1 万気圧にほぼ対応。

<sup>3</sup>出光興産の製品にはアポロ (Apollo) とダフニー (Daphne) があり、それぞれ自動車関連の潤滑油と燃料と、その他の各種高級潤滑油がある。たとえ試作品でも、レポートの為には命名と精製法の記録が重要となる。かくして 1982 年に誕生し、命名された Daphne7373 は 30 年も世界中で高压研究者に愛用されるに至っている。従って Daphne のあとに数字を言わないと物質を特定したことにならないが、高压研究者で Daphne としか言わない人も多かった。それでもそれは Daphne7373 を指すことが自明であったほどだ、本稿で述べる Daphne7474 が現れるまでは、Daphne7373, 7474 が静水圧を発生させる高压媒体として如何に優れているかは、これらを用いた論文数は数百件と思われることから証明され、出光興産の方とともに著者は誇りに思っている。これらが如何に物理学にとって貢献したかという典型例として無機物質でも de Haas van Alphen 振動の振幅が大きく綺麗に出ることからも証明されている。この振動の大きさ自身が物理量の解析パラメータになるので、圧力媒体の質は本質的に重要である。「質」自身の定量的証明は文献 4 で議論されている。

Apollo はギリシャ(ローマ)神話に登場する太陽神で、ジュピター (ゼウス) の子。Daphne はギリシャ・ローマ神話に登場する水の 精の娘で、太陽神アポロが初めて愛した美しい乙女。Daphne は驚きと恥ずかしさのあまり月桂樹に身を変えてしまったが、Apollo はなお愛してやまず、その葉を冠に編んで髪を飾り、また手に持つ弓や堅琴を飾った。歌や競技の優勝者に月桂樹を贈る習わしはここから生まれた。(出光興産 hp より抜粋。)

既にこれを用いた多くの重要な論文が発表され、研究発表も優に 100 は超えているものと思われる。

若い人たちに言いたい。テーマを与えると直ぐに道具や装置が無いから出来ないとあっさりと言うのはやめよう。他人の前を出れば出るほど道は無いのだ。道が無ければ世界の最先端を走っている証拠かもしれないと、むしろ手応えと感じて立ち向かってほしい。

## 2. 高圧力とは

当たり前のことだが、物質に高圧力を加えると収縮する。ミクロに何が起きているかといえば、圧力は固体を構成する原子間や分子間の距離<sup>4</sup>を少しだけ縮めている。少しだけ縮めるだけなのに、大変なことが起こるのである。

著者の扱っているある有機伝導体の中には、外部の熱力学パラメータである圧力、温度、磁場を変えるだけで、ひとつの物質で金属、絶縁体、超伝導体のすべてを実現するものがある。ひとりで何役もの役変わりはまさに相転移であり、水における液体、固体、蒸気の相転移みたいなものである<sup>5</sup>。とにかく絶縁体と超伝導体は電気的特性からいけば天と地である。少しだけ格子定数を調整するだけなのに、そんなに大変なことが起こるのだから感動モノである。有機超伝導体、高温超伝導体、重い電子系は強相関物質と分類され、物質中の電子間の相互作用が大きい物質群であり、高度な固体物理学を要求する。これらの物質群では超伝導体が多いが、殆んどが確立された超伝導理論であったBardeen Cooper Schrieffer(BCS)機構の枠外、即ち電子格子相互作用では説明できない新しい超伝導体である。前の2者は特に低次元性が強く、物質に向きがあることから、圧力、温度、磁場のうち、圧力と磁場も加える向きが重要となる。即ち大雑把に言って、物質に与えられた $a$ 、 $b$ 、 $c$ の軸に対して、圧力印加の方法も静水圧の他に $p_a$ 、 $p_b$ 、 $p_c$ 、という1軸圧力、磁場印加の方法も $B_a$ 、 $B_b$ 、 $B_c$ があり、更には電流向きも $I_a$ 、 $I_b$ 、 $I_c$ があって電圧測定も $R_{xx}$ 、 $R_{zz}$ のような対角成分のほかにも $R_{xy}$ のようなHall抵抗のような測定法もある。こうして、これらの組み合わせ数には限りがあるといえども、無数にある。従って、相図を描くには熱力学のパラメータの為に何次元の軸を用意しても足りない。それ程バラエティに富むことになる。磁場誘起の超伝導もみられる<sup>6</sup>。圧力誘起の超伝導もみられる。それらは、これらの組み合わせがうまくいって出現するのである。

このような低次元物質では、静水圧性が極めて重要になる。静水圧性の質が低いと、物理を間違った方向に導きかねない程、重要である。それを如実に示す実験がある。Fe系超伝導体である $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ の相図を見て頂きたい(Fig. 1)。同じ道具、同じ試料を使っても、異なった3種の媒体では相図が3様に描けてしまう。勿論これは真実ではない。超伝導を得るには、

<sup>4</sup>固体物理の用語では格子定数、格子間距離と呼ぶ。

<sup>5</sup>水は温度を変えるとこれらの相転移をすることはいわば常識だが、圧力を変えても相転移をする1万気圧をかけると「水より重い氷」が室温でできる。

<sup>6</sup>超伝導は磁場を嫌うものである。磁場誘起の超伝導とは外部印加磁場と試料中にあるdスピンの作る内部磁場が打ち消しあうときにできる。

もともと固体の媒体 Stycast 1266 で加圧すれば最も低い圧力で、加圧途中の 2.2 GPa で固化する Daphne7373 [2, 3]で加圧すればもう少し高い圧力を必要とし、3.7 GPa で固化する Daphne7474 では[4]もっと高い 4 GPa を必要とするのである。4 GPa の物性に固化圧力が 3.7 GPa の圧力媒体では差支えるのではないかと思われるかもしれない。実はこの固化圧力は加熱によりほぼ直線的に上昇し 100 °Cでは 6.7 GPa まで上昇することが分かっているので[4]、加圧後、一度、圧力媒体を加温で液化して静水圧化して、この問題を克服した。「良質」の圧力媒体では高い圧力を必要とするので超伝導を得にくいというのは、ちょっと「意外」で「残念」だが、「真実」である。これから Fe 系超伝導体(pnictide)の結晶構造上で頂点方向(apical)の距離、相互作用が重要だという結論を導かれた。

### 3. 圧力媒体の探索

圧力媒体の固化圧力の高いもの探し大阪市立大学の**工作技術センター**との係わりである。媒体の固化確認には piston cylinder に strain gauge を縦と横に計 2 個を配置しておく。その様子を Fig. 2 の左側に示した。液体であるうちは 2 個の strain gauge は外部の加圧に対して、Fig. 3(a)の低圧部分のように、抵抗は同じように振舞う。しかし、圧力媒体が固化したのちは、軸方向にのみ圧縮されることから 2 個の strain gauge の示す抵抗値は違った変化を始める。Fig. 3(a)は Daphne7373 を媒体に選んだときの様子を示す。この媒体は 2.2 GPa で固化することを示している。この高圧実験では圧力媒体と圧力セルの力比べのようなものである。媒体が頑張れば、圧力セルが膨らむ。即ちセルとしては使えなくなる。このセルは有機超伝導体を入れて、低温にする実際の実験では NiCrAl を内側に、BeCu を外側にした 2 重のセルを用いる。このセルはとても高価で、ふたつ壊すと共同研究の研究費が使い果たす。大変悩んだ結果、このテストは室温で行うものであり、磁場を用いないことに気付き、さらに外径サイズは磁石のボアに入れるために細くする必要もない。材料は安価なマレージング鋼で行けるのではないかと考え、**大阪市立大学の工作技術センター**で試作品を作って貰った。室温限り、磁場なしの使用では誠に使いやすいセルが出来上がった。いや作って頂いた。これで次々と色んな媒体を思う存分試すことができるようになった。

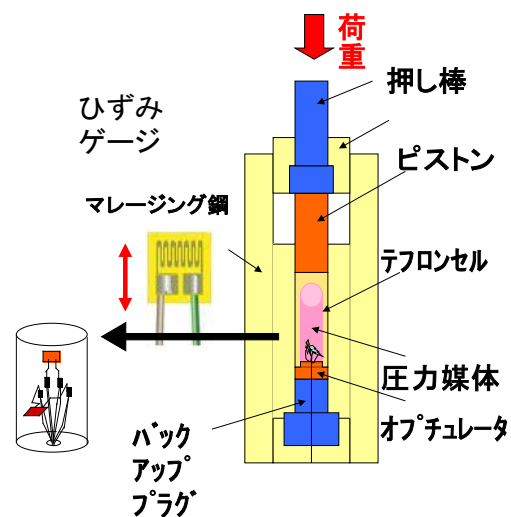
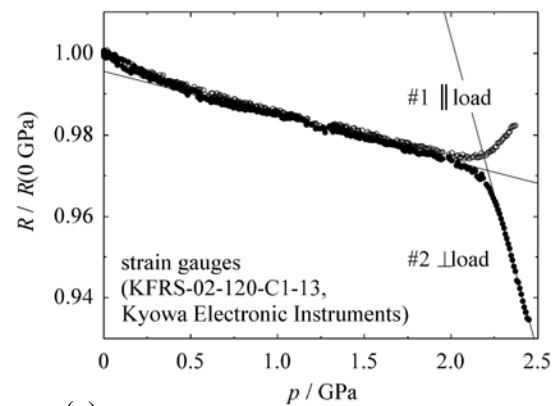


Fig. 2 (color on line) piston cylinder に 2 個の strain gauge を入れて圧力媒体の固化圧力を測定した概念図。obturator とは圧力セルの心臓部に電氣的リード線をシールして導入する部品のこと。

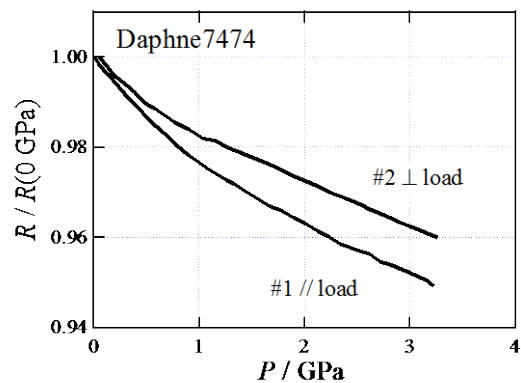
もう少し、ストーリーがある。Fig. 3(a)ではこのような分岐が現れるが、スクリーニングしていた液体のなかで分岐が現れず Fig. 3(b)のように振舞う液体に出会った。これは簡単に固化しない、固化圧力が極めて高いことを意味する。しかし、どれほどか分からない。有難いことだが困ってしまった。何故なら、固化圧力が数値で示せないのである。学生の頃から先生に戒められていたことは「大きい」とか「小さい」という表現は避けよ。数値で示せということである。大分悩んだ。当研究室には 8 GPa をだせる cubic anvil という装置がある (Fig. 4, 5)。しかし問題は cubic anvil は 4 端子しか取り出せない。ということは strain gauge を一個しか挿入できないということだ。更に、そもそも cubic anvil は媒体が液体であろうが、固体であろうが理想的な静水圧力を発生させる道具である。この目的にはとても使えないように思えた。ところが、私の無言の静止にも拘わらず、学生が 1 個の strain gauge を用いて cubic anvil を使ってしまったのである。そして Fig. 6 のようなデータを私に示した。3.7 GPa で固化が起きているのではないかとという訳である。説明に苦慮したが、これは事実であった。何故なら、その後、引き続き **大阪市立大学の工作技術センター** で作って頂いたセルで遂に Fig. 3 のようなグラフを描くことに成功し、それが 3.7 GPa であったからである。

何故、最初からマレージング鋼の piston cylinder cell で見つからなかったか？それは加圧の圧力がどこまで行けば Fig. 3 のような振る舞いが見られるのか目途も立たず、見えぬまま高圧セルが大破壊を起こすという恐れがあったから、安全性を考慮し、ほどほどの圧力で止めていた。しかし、cubic anvil の実験で 3.7 GPa で固化するかも知れないという目安がたったことである。これで 4 GPa までやってみようという安全目標ができたからに他ならない。

Fig. 6 で見られた cubic anvil でのキंक状の抵抗変化は何を意味するのだろうか？ 低圧側は strain gauge の縮みを、高圧側は固化媒体の縮みを示したものを解釈している。さらに、この圧力で固化しているという別の証拠を得た。この稿では初登場する高圧装置に diamond anvil cell (DAC) というものがある。この圧力室(直径約 0.3 mm、長さ 0.3 mm 以下)に高圧センサーとして働く ruby を 7 個入れ、その蛍光シフトが圧力を示す。そのシフト値の統計分散が



(a)



(b)

Fig. 3 圧力媒体として Daphne7373(a)および Daphne7474(b)を採用した時の Fig.2 の様な測定での 2 個の strain gauge の抵抗の圧力依存性。

4 GPa 以上で僅かにしかし明瞭に増すのである。これは固化したことの証拠である。この方法で、Daphne7474 の固化圧力の温度依存性が測定された。その結果、100°Cでは固化圧力が 6.7 GPa になること、室温の 3.7 GPa とは温度とともにほぼ直線的に変化することも明らかになった。

さらに面白い結果もみられている。この媒体の音速を調べた結果、この固化圧力点を経過して高圧になっても横波が見られないという Brillouin 散乱の結果を得た。音波の横波の存在は固体の証しなのに、この媒体は 4 GPa 以上では固体らしくない固体になっているらしいのである[6]。

そうして生まれたのが、Daphne 7474<sup>7</sup>であった。今では日本から沢山の重要な成果が出ており、世界の研究者から関心が高まっている。

## 謝辞

機械精度は高圧実験の命である。本研究は、**大阪市立大学の工作技術センター**でのマレージング鋼の精密な機械加工の賜物である。

本研究は、出光興産の潤滑油部の青山昌二氏、岡田太平氏らとの共同研究の成果である。また、物理測定では当研究室の研究者横川敬一氏、および Universite P&M Curie(仏)の Stefan Klotz 氏、神戸大入澤明典氏、岐阜大の佐々木重雄氏らとの共同研究の成果である。

Daphne7373, 7474 には国内外からの関心が高く、出光興産の潤滑油部の喜古祐美子、山中雅巳氏には国際的普及に努力頂いている。

最後に本寄稿を勧められ、原稿にアドバイスを頂いた**工作技術センター**担当委員の理学研究科数物系専攻の丸山稔氏に謝意を表す。

## 文献

<sup>7</sup> 岡田太平氏、青山昌二氏がこの物質を潤滑油への経験と勘から候補物質のひとつにとり挙げた貢献を特記したい。

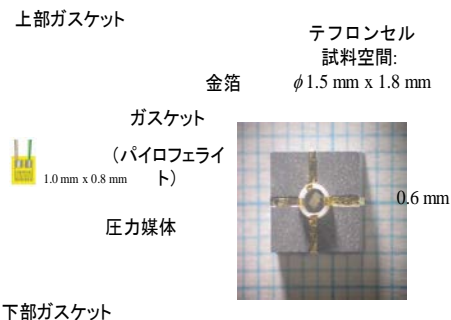


Fig. 4 (color on line) cubic anvil cell の心臓部。この中に 1 個の strain gauge を入れて、その電気抵抗の圧力依存性を測定した。



Fig. 5 (color on line) cubic anvil 装置。

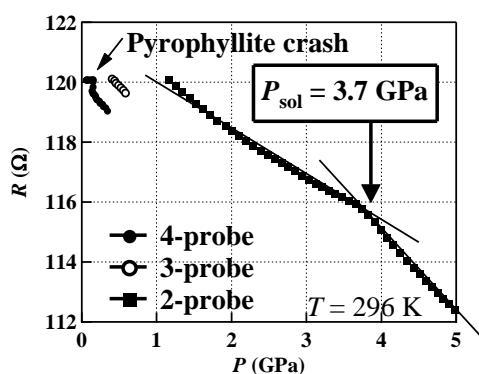


Fig. 6 Daphne 7474 を cubic anvil の圧力媒体としたときの strain gauge の抵抗の圧力依存性。

1. 毛利信夫、村田恵三、上床美也、高橋博樹, “高圧力ハンドブック” (丸善 2007.1. 28, .ISBN978-4-621-07828-0.
2. K. Murata, H. Yoshino, H.O. Yadav, Y. Honda, N. Shirakawa, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 2490.
3. K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, S. Aoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, (2007) 3636.
4. K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, S. Aoyama, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 085101.
5. H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Sugawara, K. Murata, H. Tou, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 083702.
6. S. Sasaki, S. Kato, T. Kume, H. Shimizu, T. Okada, S. Aoyama, F. Kusuyama, K. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 106702.